

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to an organic electrolytic-solution rechargeable battery with few falls of the load characteristic accompanying the increase in a charge-and-discharge cycle in more detail about an organic electrolytic-solution rechargeable battery.

[0002]

[Description of the Prior Art] An organic electrolytic-solution rechargeable battery is a rechargeable battery which used the organic solvent as a solvent of the electrolytic solution, and this organic electrolytic-solution rechargeable battery has a large capacity, and is in the inclination whose need increases increasingly from their being the high voltage, high-energy density, and high power.

[0003] And as a solvent of the organic electrolytic solution (only henceforth [except when a cell is expressed] the "electrolytic solution") of this cell, cyclic ester, such as ethylene carbonate, and chain-like ester, such as diethyl carbonate and a methyl propionate, were mixed, and have so far been used.

[0004] However, according to examination of this invention persons, although the low-temperature property is improvable, that the load characteristic of a cell tends to fall with the increase in a charge-and-discharge cycle made clear the cell using the above chain-like ester as a main solvent.

[0005] Then, that this invention persons should study the cause, as a result of repeating examination further, the negative-electrode active material reacted with the solvent of the electrolytic solution on the negative-electrode front face, and being caused when the resultant adheres to a negative-electrode front face as a coat made the fall of the above-mentioned load characteristic clear.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] About the reaction of the negative-electrode active material on the front face of a negative electrode, and an electrolytic-solution solvent, D. Aurbach and others is an organic carbonate (ROCO_2Li) and Li_2CO_3 on the carbon of a negative-electrode active material. It has reported that the alkoxide (ROLi) etc. is generating [J, Electrochemical Soc., Vol.142 (No.9), p2882 (1995)]. Moreover, in the mixed solvent of ethylene carbonate and diethyl carbonate, if the rate of the diethyl carbonate of chain-like ester increases more than 1:1, it is reported to the multiple address sentence that a bad influence appears in a charge-and-discharge cycle property. Moreover, also in examination of this invention persons, it has become clear that the load

characteristic of a cell falls with the increase in a charge-and-discharge cycle.

[0007] Therefore, this invention solves the trouble in the above conventional organic electrolytic-solution rechargeable batteries, and aims at the fall of the load characteristic accompanying the increase in a charge-and-discharge cycle offering a few organic electrolytic-solution rechargeable battery.

[0008]

[Means for Solving the Problem] By making the electrolytic solution contain a fluorine content aromatic compound, this invention suppresses the fall of the load characteristic accompanying the increase in a charge-and-discharge cycle, and attains the above-mentioned purpose.

[0009]

[Embodiments of the Invention] Why the fall of the load characteristic accompanying the increase in a charge-and-discharge cycle is suppressed by addition of the fluorine content aromatic compound used in this invention and its fluorine content aromatic compound next is explained in detail.

[0010] First, explanation of a fluorine content aromatic compound mentions truffle RUORO benzene, a monochrome fluorobenzene, truffle RUORO toluene, a screw trifluoromethyl benzene, difluoro benzene, 1-fluoro naphthalene, etc. in this invention as a fluorine content aromatic compound which the electrolytic solution is made to contain, for example.

[0011] It is desirable that it is especially below 1 weight section below 5 weight sections below 10 weight sections to the electrolytic-solution solvent 100 weight section, and is especially more than the 0.5 weight section more than the 0.2 weight section more than the 0.1 weight sections as a content in the electrolytic solution of this fluorine content aromatic compound. There is a possibility that there is a possibility that the effect which suppresses the fall of the load characteristic accompanying the increase in a charge-and-discharge cycle may stop being fully discovered when there are few contents of a fluorine content aromatic compound than the above, and a cell property may fall when there are more contents of a fluorine content aromatic compound than the above.

[0012] And this fluorine content aromatic compound may be added to the electrolytic solution [finishing / manufacture / already], and it may add with an electrolyte at the time of manufacture of the electrolytic solution, and further, in advance of electrolytic addition, you may add to an organic solvent, and especially the method of making it contain is not limited.

[0013] In this invention, the reason which can suppress the fall of the load characteristic accompanying a charge-and-discharge cycle by making the electrolytic solution contain a fluorine content aromatic compound is considered as follows, although it now is not necessarily clear.

[0014] If the carbon material which was excellent as a negative-electrode active material when the carbon material which is the most desirable example as a negative-electrode active material in this invention was mentioned as the example and explained reacts in part with the solvent in the electrolytic solution, a thin good coat is formed on the surface of a negative electrode and a reaction advances to some extent, the above-mentioned coat will come to function as a protective layer (protection layer) which prevents a reaction with an electrolytic-solution solvent conversely. And since the above-mentioned coat is a thin coat which can pass a lithium ion, it does not do influence to electrode reaction.

However, if the ratio of the chain-like ester in an electrolytic-solution solvent becomes high, it will be thought that the reactivity of the carbon material on the front face of a negative electrode and a solvent becomes high, it becomes impossible to press down the thickness of a coat in suitable thickness, and a coat becomes thick with the increase in a charge-and-discharge cycle.

[0015] However, if the above-mentioned electrolytic-solution system is made to contain a fluorine content aromatic compound, the fluorine content aromatic compound will adsorb or react on the surface of a carbon material, and it will be thought in the state of a thin coat that a reaction with the solvent of the electrolytic solution is suppressed.

[0016] In this invention, although especially the solvent of the electrolytic solution is not limited, when chain-like ester is used as a main solvent, the effect is demonstrated especially notably. As such chain-like ester, the organic solvent which has COO-combination of the shape of a chain, such as dimethyl carbonate (DMC), diethyl carbonate (DEC), methylethyl carbonate (MEC), ethyl acetate (EA), and a methyl propionate (PM), for example is mentioned. That this chain-like ester is the main solvent of the electrolytic solution means occupying volume with more these chain-like ester than 50 volume % in [all] an electrolytic-solution solvent, it is desirable that chain-like ester especially occupies [especially chain-like ester] more than 70 volume % in [all] an electrolytic-solution solvent more than 65 volume % in [all] an electrolytic-solution solvent, and it is desirable that chain-like ester occupies more than 75 volume % in [all] an electrolytic-solution solvent especially.

[0017] When chain-like ester exceeds 50 volume % in [all] an electrolytic-solution solvent, in this invention, it makes it desirable to use this chain-like ester as the main solvent as a solvent of the electrolytic solution because a cell property, especially a low-temperature property are improved.

[0018] However, as an electrolytic-solution solvent, in order to aim at improvement in cell capacity rather than it constitutes only from above-mentioned chain-like ester, it is desirable to mix and use the high ester (30 or more permittivity ester) of permittivity for the above-mentioned chain-like ester. Especially as an amount occupied in all the electrolytic-solutions solvent of ester with such a high dielectric constant, more than 20 volume % is desirable more than 10 volume %. That is, if ester with a high dielectric constant becomes in [all] an electrolytic-solution solvent more than 10 volume %, improvement in capacity will come to be clearly discovered, and if ester with a high dielectric constant becomes in [all] an electrolytic-solution solvent more than 20 volume %, it will come to be still more clearly discovered [improvement in capacity]. However, as an amount occupied in the all electrolytic-solution solvent of ester high [of a dielectric constant] since there is an inclination for the electric discharge property of a cell to fall if the volume occupied in the all electrolytic-solution solvent of ester high [of a dielectric constant] increases too much, below 40 volume % is preferably desirable within the limits of more than 20 volume % more than 10 volume % as mentioned above, and it is below 25 volume % still more preferably below 30 volume % more preferably.

[0019] As ester with the above-mentioned high dielectric constant, ethylene carbonate (EC), propylene carbonate (PC), butylene carbonate (BC), a gamma-butyrolactone (gamma-BL), an ethylene glycol aprotic solvent (EGS), etc. are mentioned, for example, the thing of cyclic structures, such as ethylene carbonate and propylene carbonate, is especially desirable, annular carbonate is especially desirable, and ethylene carbonate

(EC) is specifically the most desirable.

[0020] Moreover, as a solvent which can be used together in addition to ester with the above-mentioned high dielectric constant, 1, 2-dimethoxyethane (DME), 1, 3-dioxolane (DO), a tetrahydrofuran (THF), a 2-methyl-tetrahydrofuran (2-Me-THF), diethylether (DEE), etc. are mentioned, for example. In addition, an amine imide system organic solvent, ** sulfur or a ** fluorine system organic solvent, etc. can be used.

[0021] As an electrolyte of the electrolytic solution, for example LiClO_4 and LiPF_6 , LiBF_4 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , and LiCF_3SO_3 , It is independent ($n \geq 2$), or $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiCF_3CO_2 , $\text{Li}_2\text{C}_2\text{F}_4 \cdot 2(\text{SO}_3)$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, two or more sorts of $\text{LiC}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_3$, etc. are mixed, and are used. especially -- LiPF_6 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ etc. -- a charge-and-discharge property is desirable from a good thing Although especially the concentration of the electrolyte in the electrolytic solution is not limited, its about 0.4-1.5 mol/l is usually especially desirable 0.3 to 1.7 mol/l.

[0022] A positive electrode For example, manganese dioxide, a vanadium pentoxide, a chromic-acid ghost, LiNiO_2 etc. -- a lithium nickel oxide and LiCoO_2 etc. -- a lithium cobalt oxide -- LiMn_2O_4 etc. -- metallic oxides, such as a lithium manganic acid ghost, - or 2 titanium sulfides It is produced by making a Plastic solid to metallic sulfide, such as molybdenum disulfide, or the mixture which added binders, such as an electric conduction assistant and a polytetrafluoroethylene, etc. suitably to those positive active materials by making current collection material, such as a network made from stainless steel, into a core material. However, the production method of a positive electrode is not restricted only to the thing of the above-mentioned instantiation.

[0023] especially -- as a positive active material -- LiNiO_2 , LiCoO_2 , and LiMn_2O_4 etc. - - since high-energy density is obtained when the open circuit voltage at the time of charge uses the lithium multiple oxide which shows more than 4V on Li criteria, it is desirable

[0024] A carbon material, a lithium alloy, an oxide, etc. are mentioned and especially a carbon material is [that what is necessary is just the compound which can take a lithium ion electrochemically, reacts in part with the solvent of the electrolytic solution as a negative-electrode active material, and forms a coat on the surface of a negative electrode] desirable. And as the carbon material, a graphite, pyrolytic carbons, corks, glassy carbons, the baking object of an organic high molecular compound, a meso carbon micro bead, a carbon fiber, activated carbon, etc. can be used, for example.

[0025] And as for the carbon material used as a negative-electrode active material, what has the following property especially is desirable. Namely, distance d_{002} between layers of the (002) field It is related, and 3.5Å or less is desirable and is 3.4Å or less still more preferably 3.45Å or less more preferably. Moreover, about the microcrystal size L_c of c shaft orientations, 30Å or more is desirable, and 80Å or more is 250Å or more still more preferably more preferably. And especially a mean particle diameter has desirable 10-13 micrometers 8-15 micrometers, and 99.9% or more of purity is desirable.

[0026] A negative electrode is produced by making a Plastic solid to the mixture which added the electric conduction assistant, the binder, etc. to for example, the above-mentioned negative-electrode active material or its negative-electrode active material suitably if needed by making current collection material, such as copper foil, into a core material. However, the production method of a negative electrode is not restricted only to the thing of the above-mentioned instantiation.

[0027]

[Example] Below, an example is given and this invention is explained more concretely. However, this invention is not limited only to those examples.

[0028] LiPF₆ after mixing example 1 methylethyl carbonate and ethylene carbonate by the volume ratio 76:24 and adding and dissolving 1, 3, and 5-truffe RUORO benzene in this mixed solvent at a rate of 1 weight section to the above-mentioned mixed-solvent 100 weight section The 1.4 mol/l dissolution was carried out and the electrolytic solution composition is indicated to be by 1.4 mol/lLiPF₆/EC:MEC(24:76 volume ratios)+1%TFB was prepared.

[0029] EC in the above-mentioned electrolytic solution is the abbreviated name of ethylene carbonate, MEC is the abbreviated name of methylethyl carbonate, and TFB is the abbreviated name of 1, 3, and 5-truffe RUORO benzene. Therefore, 1.4 mol/lLiPF₆/EC:MEC(24:76 volume ratios)+1%TFB which shows the above-mentioned electrolytic solution is LiPF₆ to the mixed solvent of ethylene carbonate 24 volume % and methylethyl carbonate 76 volume %. Dissolving mol [1.4 / /]l. and carrying out 1 weight section content of the 1, 3, and 5-truffe RUORO benzene to all the electrolytic-solution solvent 100 weight sections is shown.

[0030] Apart from this, as an electric conduction assistant, it mixed, and 6 weight sections, in addition the solution which made N-methyl pyrrolidone dissolve the polyvinylidene-fluoride 4 weight section in this mixture were added and mixed in the LiCoO₂ 90 weight section, and the crystalline graphite was made into the slurry at it. this positive electrode -- a mixture -- it was uniformly made both sides of the positive-electrode charge collector which consists of an aluminum foil with a thickness of 20 micrometers after passing the network of 70 meshes for a slurry and removing a big thing with **, and dried to them, and after that, after pressing with the roller-press machine and setting the total ** to 165 micrometers, it cut, the lead object was welded and the band-like positive electrode was produced

[0031] It mixed with the solution which dissolved the graphite system carbon-material (however, graphite system carbon material which has property of distance $d_{002} = 3.37\text{\AA}$, microcrystal size $L_c = 950\text{\AA}$ [of c shaft orientations], 10 micrometer [of mean particle diameters], and 99.9% or more of purity between layers) 90 weight section in the next, and was made to dissolve the polyvinylidene-fluoride 10 weight section in N-methyl pyrrolidone, and was made the slurry. this negative electrode -- a mixture -- it was uniformly made both sides of the negative-electrode charge collector which consists of band-like copper foil with a thickness of 18 micrometers after passing the network of 70 meshes for a slurry and removing a big thing with **, and dried to them, and after that, after pressing with the roller-press machine and setting the total ** to 165 micrometers, it cut, the lead object was welded and the band-like negative electrode was produced

[0032] After having put the aforementioned band-like positive electrode on the above-mentioned band-like negative electrode through the separator which consists of a microporosity polypropylene film with a thickness of 25 micrometers, winding spirally and considering as a spiral electrode object, it inserted into the closed-end cylinder-like cell case with an outer diameter of 14mm, and the lead object of a positive electrode and a negative electrode was welded.

[0033] After it next poured in the electrolytic solution into the cell case and the electrolytic solution fully permeated separator etc., it obturated, preliminary charge and

ageing were performed and the organic electrolytic-solution rechargeable battery of the cartridge of the structure shown in drawing 1 was produced.

[0034] When the cell shown in drawing 1 is explained, 1 is the aforementioned positive electrode and 2 is the aforementioned negative electrode. However, in drawing 1, in order to avoid complicated-ization, the charge collector used in production of a positive electrode 1 or a negative electrode 2 is not illustrated. And 3 is separator, and 4 is the electrolytic solution and is making this electrolytic solution 4 contain 1, 3, and 5-truffe RUORO benzene as mentioned above.

[0035] 5 is a cell case made from stainless steel, and this cell case 5 serves as the negative-electrode terminal. The insulator 6 which becomes the pars basilaris ossis occipitalis of the cell case 5 from a polytetrafluoroethylene sheet is arranged, the insulator 7 which also becomes the inner circumference section of the cell case 5 from a polytetrafluoroethylene sheet is arranged, and the spiral electrode object which consists of the aforementioned positive electrode 1, a negative electrode 2, and separator 3, the electrolytic solution 4, etc. are held in this cell case 5.

[0036] 8 is an obturation board made from stainless steel, and gas air hole 8a is prepared in the center section of this obturation board 8. The annular packing of the product [9] made from polypropylene and 10 are flexible sheet metal made from titanium, and it is the heat variant-part material of that 11 is annular and the product made from polypropylene.

[0037] By deforming with temperature, the above-mentioned heat variant-part material 11 carries out the operation which changes the burst pressure of flexible sheet metal 10.

[0038] 12a and gas discharge hole 12b are prepared. the terminal assembly made from rolled steel to which 12 performed nickel plating -- it is -- this terminal assembly 12 -- a cutting edge -- When gas occurs, the internal pressure of a cell rises and flexible sheet metal 10 deforms into the interior of a cell by the internal pressure elevation the above -- a cutting edge -- flexible sheet metal 10 is destroyed by 12a, and the gas inside a cell is discharged from above-mentioned gas discharge hole 12b to the cell exterior, and it is designed so that the destruction under the high pressure of a cell can be prevented

[0039] 13 is insulating packing, 14 is a lead object, this lead object 14 has connected the positive electrode 1 and the obturation board 8 electrically, and a terminal assembly 12 acts as a positive-electrode terminal by contact to the obturation board 8. Moreover, 15 is a lead object which connects a negative electrode 2 and the cell case 5 electrically.

[0040] It replaced with examples 21 and 3 and 5-truffe RUORO benzene, and the organic electrolytic-solution rechargeable battery of a cartridge was produced like the example 1 except having carried out 1 weight section content of the difluoro.benzene to the electrolytic-solution solvent 100 weight section.

[0041] It replaced with examples 31 and 3 and 5-truffe RUORO benzene, and the organic electrolytic-solution rechargeable battery of a cartridge was produced like the example 1 except having carried out 1 weight section content of the monochrome fluorobenzene to the electrolytic-solution solvent 100 weight section.

[0042] The organic electrolytic-solution rechargeable battery of a cartridge was produced like the example 1 except having not added 1, 3, and 5-truffe RUORO benzene to the example of comparison 1 electrolytic solution.

[0043] After charging to 4.1V by the 700mA constant current and amounting to 4.1V about the cell of the above-mentioned examples 1-3 and the example 1 of comparison,

constant-potential charge of 4.1V was performed. The charging time combined both 700 above-mentionedmA constant-current charge and constant-potential charge of 4.1V, and were 2 hours and 30 minutes. It repeated changing current into 140mA, discharging, after changing only current value into 700mA, discharging, after discharging to 2.75V by 140mA and carrying out the constant-current charge and constant-potential charge in the above-mentioned conditions again next, and carrying out the constant-current charge and constant-potential charge in the above-mentioned conditions further, and discharging by 700mA, after carrying out the constant-current charge and constant-potential charge in the above-mentioned conditions further after that 97 times.

[0044] Next, it returned to the 140mA of the first current, and the same charge-and-discharge cycle was repeated. that is, 1 cycle and a two cycle -- the charge-and-discharge cycle was repeated, having changed current value with 103 cycle, and measuring a load characteristic every 100 cycles 102 cycle 101 cycle, 3 cycle and the service capacity of each cycle -- $Q(n)$ (-- here, when a load characteristic (capacity retention) when are expressed with number of cycles) and current increases 10 times by calculating $Q(3) / Q(1)$ understands n and $Q(1) \times Q(103) / Q(3) \times Q(101)$ is calculated, it is understood whether the load characteristic became how much bad in 100 cycles To this value having been [this value] 0.98 in the example 2, and this value having been [thing] 0.97 in the example 3, and having had few falls of a load characteristic in the example 1, in the example 1 of comparison, this value was set to 0.93 and the load characteristic was falling by 0.99.

[0045]

[Effect of the Invention] As explained above, in this invention, the fall of the load characteristic accompanying a charge-and-discharge cycle was able to offer the few organic electrolytic-solution rechargeable battery by making the electrolytic solution contain fluorine content aromatic compounds, such as 1, 3, and 5-truffe RUORO benzene.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-112335

(43)公開日 平成10年(1998)4月28日

(51)Int.Cl.⁶
H 0 1 M 10/40

識別記号

F I
H 0 1 M 10/40

A

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平8-283140

(22)出願日 平成8年(1996)10月3日

(71)出願人 000005810

日立マクセル株式会社

大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号

(72)発明者 喜多 房次

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ
クセル株式会社内

(72)発明者 弓場 秀章

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ
クセル株式会社内

(72)発明者 東口 雅治

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ
クセル株式会社内

(74)代理人 弁理士 三輪 鐵雄

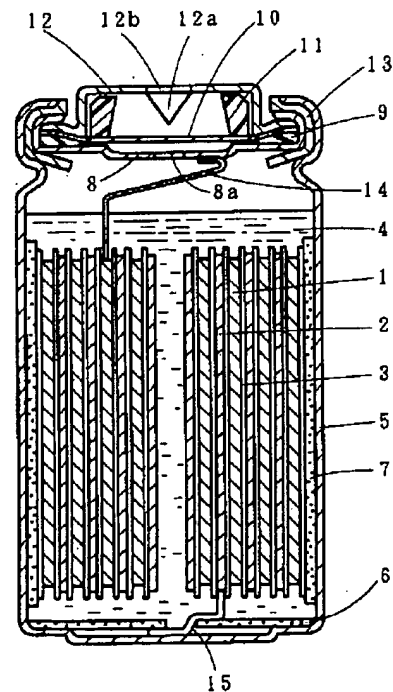
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 有機電解液二次電池

(57)【要約】

【課題】 充放電サイクルの増加に伴う負荷特性の低下
が少ない有機電解液二次電池を提供する。

【解決手段】 正極、負極および有機電解液を主構成要
素とする有機電解液二次電池において、上記有機電解液
にフッ素含有芳香族化合物を含有させる。上記フッ素含
有芳香族化合物としては、たとえば、トリフルオロベン
ゼン、モノフルオロベンゼン、ジフルオロベンゼンなど
が好ましく、このフッ素含有芳香族化合物は電解液溶媒
100重量部に対して0.1～10重量部の割合で含有
させるのが好ましい。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極、負極および有機電解液を主構成要素とする有機電解液二次電池において、上記有機電解液にフッ素含有芳香族化合物を含有させたことを特徴とする有機電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機電解液二次電池に関し、さらに詳しくは、充放電サイクルの増加に伴う負荷特性の低下が少ない有機電解液二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】有機電解液二次電池は電解液の溶媒として有機溶媒を用いた二次電池であり、この有機電解液二次電池は、容量が大きく、かつ高電圧、高エネルギー密度、高出力であることから、ますます需要が増える傾向にある。

【0003】そして、この電池の有機電解液（以下、電池を表すとき以外は、単に「電解液」という）の溶媒としては、これまで、エチレンカーボネートなどの環状エステルとジエチルカーボネート、プロピオン酸メチルなどの鎖状エステルとが混合して用いられてきた。

【0004】しかしながら、本発明者らの検討によれば、上記のような鎖状エステルを主溶媒として用いた電池は、低温特性を改善できるものの、充放電サイクルの増加に伴って電池の負荷特性が低下しやすいことが判明した。

【0005】そこで、本発明者らは、その原因を究明すべく、さらに検討を重ねた結果、上記負荷特性の低下は、負極表面で負極活物質が電解液の溶媒と反応し、その反応生成物が負極表面に皮膜として付着することによって引き起こされることが判明した。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】負極表面での負極活物質と電解液溶媒との反応については、D. Aurbachらが、負極活物質のカーボン上に有機炭酸塩（ ROCO_2Li ）、 Li_2CO_3 や、アルコキシド（ ROLi ）などが生成していることを報告している〔J. Electrochemical Soc., Vol. 142 (No. 9), p2882 (1995)〕。また、同報文には、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合溶媒において、鎖状エステルのジエチルカーボネートの割合が1:1より多くなると、充放電サイクル特性に悪影響が出ると報告されている。また、本発明者らの検討においても、充放電サイクルの増加に伴って電池の負荷特性が低下することが判明している。

【0007】したがって、本発明は、上記のような従来の有機電解液二次電池における問題点を解決し、充放電サイクルの増加に伴う負荷特性の低下が少ない有機電解液二次電池を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、フッ素含有芳香族化合物を電解液に含有させることによって、充放電サイクルの増加に伴う負荷特性の低下を抑制して、上記目的を達成したものである。

【0009】

【発明の実施の形態】つぎに、本発明において用いるフッ素含有芳香族化合物およびそのフッ素含有芳香族化合物の添加によって充放電サイクルの増加に伴う負荷特性の低下が抑制される理由を詳細に説明する。

【0010】まず、フッ素含有芳香族化合物について説明すると、本発明において、電解液に含有させるフッ素含有芳香族化合物としては、たとえば、トリフルオロベンゼン、モノフルオロベンゼン、トリフルオロトルエン、ビストリフルオロメチルベンゼン、ジフルオロベンゼン、1-フルオロナフタレンなどが挙げられる。

【0011】このフッ素含有芳香族化合物の電解液中における含有量としては、電解液溶媒100重量部に対して10重量部以下、特に5重量部以下、とりわけ1重量部以下で、0.1重量部以上、特に0.2重量部以上、とりわけ0.5重量部以上であることが好ましい。フッ素含有芳香族化合物の含有量が上記より少ない場合は、充放電サイクルの増加に伴う負荷特性の低下を抑制する効果が十分に発現しなくなるおそれがあり、また、フッ素含有芳香族化合物の含有量が上記より多い場合は、電池特性が低下するおそれがある。

【0012】そして、このフッ素含有芳香族化合物は、既に調製済みの電解液に添加してもよいし、また、電解液の調製時に電解質と共に添加してもよいし、さらに、電解質の添加に先立って有機溶媒に添加してもよく、含有させる方法は特に限定されない。

【0013】本発明において、電解液にフッ素含有芳香族化合物を含有させることによって、充放電サイクルに伴う負荷特性の低下を抑制できる理由は、現在のところ必ずしも明確でないが、次のように考えられる。

【0014】本発明における負極活物質として最も好ましい具体例である炭素材料を例に挙げて説明すると、負極活物質として優れた炭素材料は、電解液中の溶媒と一部反応し、負極の表面に薄い良質の皮膜を形成し、ある程度反応が進行すると、上記皮膜は逆に電解液溶媒との反応を防止する保護層（プロテクト層）として機能するようになる。しかも、上記皮膜はリチウムイオンが通過できる薄い皮膜であるため、電極反応に対して影響を及ぼさない。しかし、電解液溶媒中の鎖状エステルの比率が高くなると、負極表面での炭素材料と溶媒との反応性が高くなり、皮膜の厚みを適切な厚みに押さえることができなくなって、充放電サイクルの増加に伴って皮膜が厚くなっていくものと考えられる。

【0015】しかし、上記電解液系にフッ素含有芳香族化合物を含有させると、そのフッ素含有芳香族化合物が

炭素材料の表面に吸着または反応し、薄い皮膜の状態
で、電解液の溶媒との反応を抑制するものと考えられ
る。

【0016】本発明において、電解液の溶媒は特に限定
されるものではないが、鎖状エステルを主溶媒として用
いた場合にその効果が特に顕著に発揮される。そのよう
な鎖状エステルとしては、たとえばジメチルカーボネ
ート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、メチ
ルエチルカーボネート(MEC)、エチルアセテート
(EA)、プロピオン酸メチル(PM)などの鎖状のC
OO-結合を有する有機溶媒が挙げられる。この鎖状エ
ステルが電解液の主溶媒であるということは、これらの
鎖状エステルが全電解液溶媒中の50体積%より多い体
積を占めるということを意味しており、特に鎖状エステ
ルが全電解液溶媒中の65体積%以上、とりわけ鎖状エ
ステルが全電解液溶媒中の70体積%以上を占めること
が好ましく、なかでも鎖状エステルが全電解液溶媒中の
75体積%以上を占めることが好ましい。

【0017】本発明において、電解液の溶媒として、こ
の鎖状エステルを主溶媒にすることを好ましいとしてい
るのは、鎖状エステルが全電解液溶媒中の50体積%を
超えることによって、電池特性、特に低温特性が改善さ
れるからである。

【0018】ただし、電解液溶媒としては、上記鎖状エ
ステルのみで構成するよりも、電池容量の向上をはかる
ために、上記鎖状エステルに誘導率の高いエステル(誘
導率30以上のエステル)を混合して用いることが好ま
しい。そのような誘導率の高いエステルの全電解液溶媒
中で占める量としては、10体積%以上、特に20体積
%以上が好ましい。すなわち、誘導率の高いエステルが
全電解液溶媒中で10体積%以上になると容量の向上が
明確に発現するようになり、誘導率の高いエステルが全
電解液溶媒中で20体積%以上になると容量の向上がよ
り一層明確に発現するようになる。ただし、誘導率の高
いエステルの全電解液溶媒中で占める体積が多くなりすぎ
ると電池の放電特性が低下する傾向があるので、誘導
率の高いエステルの全電解液溶媒中で占める量として
は、上記のように10体積%以上、好ましくは20体積
%以上の範囲内で、40体積%以下が好ましく、より好
ましくは30体積%以下、さらに好ましくは25体積%
以下である。

【0019】上記誘導率の高いエステルとしては、たと
えばエチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボ
ネート(PC)、ブチレンカーボネート(BC)、ガン
マーブチロラクトン(γ -BL)、エチレングリコール
サルファイト(EGS)などが挙げられ、特にエチレン
カーボネート、プロピレンカーボネートなどの環状構造
のものが好ましく、とりわけ環状のカーボネートが好ま
しく、具体的にはエチレンカーボネート(EC)が最も
好ましい。

【0020】また、上記誘導率の高いエステル以外に併
用可能な溶媒としては、たとえば1, 2-ジメトキシエ
タン(DME)、1, 3-ジオキソラン(DO)、テト
ラヒドロフラン(THF)、2-メチル-テトラヒドロ
フラン(2-Me-THF)、ジエチルエーテル(DE
E)などが挙げられる。そのほか、アミンイミド系有機
溶媒や、含イオウまたは含フッ素系有機溶媒なども用い
ることができる。

【0021】電解液の電解質としては、たとえばLiC
lO₄、LiPF₆、LiBF₄、LiAsF₆、Li
SbF₆、LiCF₃SO₃、LiC₄F₉SO₃、L
iCF₃CO₂、Li₂C₂F₄(SO₃)₂、LiN
(CF₃SO₂)₂、LiC(CF₃SO₂)₃、Li
CnF_{2n+1}SO₃(n \geq 2)などが単独または2種以
上混合して用いられる。特にLiPF₆やLiC₄F₉
SO₃などが充放電特性が良好なことから好ましい。電
解液中における電解質の濃度は、特に限定されるもので
はないが、通常0.3~1.7mol/l、特に0.4
~1.5mol/l程度が好ましい。

【0022】正極は、たとえば、二酸化マンガン、五酸
化バナジウム、クロム酸化物、LiNiO₂などのリチ
ウムニッケル酸化物、LiCoO₂などのリチウムコバ
ルト酸化物、LiMn₂O₄などのリチウムマンガン酸
化物などの金属酸化物または二硫化チタン、二硫化モリ
ブデンなどの金属硫化物、またはそれらの正極活物質に
導電助剤やポリテトラフルオロエチレンなどの結着剤な
どを適宜添加した合剤を、ステンレス鋼製網などの集電
材料を芯材として成形体に仕上げることによって作製さ
れる。ただし、正極の作製方法は上記例示のものだけに
限られることはない。

【0023】特に正極活物質としてLiNiO₂、Li
CoO₂、LiMn₂O₄などの充電時の開路電圧がLi
基準で4V以上を示すリチウム複合酸化物を用いる場
合は、高エネルギー密度が得られるので好ましい。

【0024】負極活物質としては、リチウムイオンを電
気化学的に出し入れ可能で、電解液の溶媒と一部反応し
て負極の表面に皮膜を形成する化合物であればよく、た
とえば、炭素材料、リチウム合金、酸化物などが挙げら
れ、特に炭素材料が好ましい。そして、その炭素材料と
しては、たとえば、黒鉛、熱分解炭素類、コークス類、
ガラス状炭素類、有機高分子化合物の焼成体、メソカー
ボンマイクロビーズ、炭素繊維、活性炭などを用いるこ
とができる。

【0025】そして、負極活物質として用いる炭素材料
は、特に下記の特性を持つものが好ましい。すなわち、
その(002)面の層間距離d₀₀₂に関しては、3.5
Å以下が好ましく、より好ましくは3.45Å以下、さ
らに好ましくは3.4Å以下である。また、c軸方向の
結晶子サイズL_cに関しては、30Å以上が好ましく、
より好ましくは80Å以上、さらに好ましくは250Å

以上である。そして、平均粒径は8~15 μm 、特に10~13 μm が好ましく、純度は99.9%以上が好ましい。

【0026】負極は、たとえば、上記負極活物質またはその負極活物質に必要なに応じて導電助剤や結着剤などを適宜加えた合剤を、銅箔などの集電材料を芯材として成形体に仕上げることによって作製される。ただし、負極の作製方法は上記例示のものに限られることはない。

【0027】

【実施例】つぎに、実施例をあげて本発明をより具体的に説明する。ただし、本発明はそれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0028】実施例1

メチルエチルカーボネートとエチレンカーボネートとを体積比76:24で混合し、この混合溶媒に1,3,5-トリフルオロベンゼンを上記混合溶媒100重量部に対して1重量部の割合で添加し、溶解させた後、 LiPF_6 を1.4mol/l溶解させて、組成が1.4mol/l LiPF_6 / EC:MEC (24:76体積比) + 1%TFBで示される電解液を調製した。

【0029】上記電解液における、ECはエチレンカーボネートの略称で、MECはメチルエチルカーボネートの略称であり、TFBは1,3,5-トリフルオロベンゼンの略称である。したがって、上記電解液を示す1.4mol/l LiPF_6 / EC:MEC (24:76体積比) + 1%TFBは、エチレンカーボネート24体積%とメチルエチルカーボネート76体積%との混合溶媒に LiPF_6 を1.4mol/l溶解させ、かつ1,3,5-トリフルオロベンゼンを全電解液溶媒100重量部に対して1重量部含有させたものであることを示している。

【0030】これとは別に、 LiCoO_2 90重量部に導電助剤としてりん状黒鉛を6重量部加えて混合し、この混合物にポリフッ化ビニリデン4重量部をN-メチルピロリドンに溶解させた溶液を加えて混合してスラリーにした。この正極合剤スラリーを70メッシュの網を通過させて大きなものを取り除いた後、厚さ20 μm のアルミニウム箔からなる正極集電体の両面に均一に塗付して乾燥し、その後、ローラプレス機により圧縮成形して

総厚を165 μm にした後、切断し、リード体を溶接して、帯状の正極を作製した。

【0031】つぎに、黒鉛系炭素材料(ただし、層間距離 $d_{002}=3.37\text{\AA}$ 、c軸方向の結晶子サイズ $L_c=950\text{\AA}$ 、平均粒径10 μm 、純度99.9%以上という特性を持つ黒鉛系炭素材料)90重量部を、ポリフッ化ビニリデン10重量部をN-メチルピロリドンに溶解させた溶液と混合してスラリーにした。この負極合剤スラリーを70メッシュの網を通過させて大きなものを取り除いた後、厚さ18 μm の帯状の銅箔からなる負極集

電体の両面に均一に塗付して乾燥し、その後、ローラプレス機により圧縮成形して総厚を165 μm にした後、切断し、リード体を溶接して、帯状の負極を作製した。

【0032】前記帯状正極を厚さ25 μm の微孔性ポリプロピレンフィルムからなるセパレータを介して上記帯状負極に重ね、渦巻状に巻回して渦巻状電極体とした後、外径14mmの有底円筒状の電池ケース内に挿入し、正極および負極のリード体の溶接を行った。

【0033】つぎに電解液を電池ケース内に注入し、電解液がセパレータなどに充分に浸透した後、封口し、予備充電、エイジングを行い、図1に示す構造の筒形の有機電解液二次電池を作製した。

【0034】図1に示す電池について説明すると、1は前記の正極で、2は前記の負極である。ただし、図1では、複雑化を避けるため、正極1や負極2の作製にあたって使用した集電体などは図示していない。そして、3はセパレータで、4は電解液であり、この電解液4には前記のように1,3,5-トリフルオロベンゼンを含有させている。

【0035】5はステンレス鋼製の電池ケースであり、この電池ケース5は負極端子を兼ねている。電池ケース5の底部にはポリテトラフルオロエチレンシートからなる絶縁体6が配置され、電池ケース5の内周部にもポリテトラフルオロエチレンシートからなる絶縁体7が配置されていて、前記正極1、負極2およびセパレータ3からなる渦巻状電極体や、電解液4などは、この電池ケース5内に収容されている。

【0036】8はステンレス鋼製の封口板であり、この封口板8の中央部にはガス通気孔8aが設けられている。9はポリプロピレン製の環状パッキング、10はチタン製の可撓性薄板で、11は環状でポリプロピレン製の熱変形部材である。

【0037】上記熱変形部材11は温度によって変形することにより、可撓性薄板10の破壊圧力を変える作用をする。

【0038】12はニッケルメッキを施した圧延鋼製の端子板であり、この端子板12には切刃12aとガス排出孔12bとが設けられていて、電池内部にガスが発生して電池の内部圧力が上昇し、その内圧上昇によって可撓性薄板10が変形したときに、上記切刃12aによって可撓性薄板10を破壊し、電池内部のガスを上記ガス排出孔12bから電池外部に排出して、電池の高圧下での破壊が防止できるように設計されている。

【0039】13は絶縁パッキングで、14はリード体であり、このリード体14は正極1と封口板8とを電気的に接続しており、端子板12は封口板8との接触により正極端子として作用する。また、15は負極2と電池ケース5とを電気的に接続するリード体である。

【0040】実施例2

1,3,5-トリフルオロベンゼンに代えて、ジフルオ

ロベンゼンを電解液溶媒100重量部に対して1重量部含有させた以外は、実施例1と同様にして筒形の有機電解液二次電池を作製した。

【0041】実施例3

1, 3, 5-トリフルオロベンゼンに代えて、モノフルオロベンゼンを電解液溶媒100重量部に対して1重量部含有させた以外は、実施例1と同様にして筒形の有機電解液二次電池を作製した。

【0042】比較例1

電解液に1, 3, 5-トリフルオロベンゼンを添加しな 10
かった以外は、実施例1と同様にして筒形の有機電解液二次電池を作製した。

【0043】上記実施例1～3および比較例1の電池について、700mAの定電流で4.1Vまで充電し、4.1Vに達した後は4.1Vの定電圧充電を行った。充電時間は上記700mAでの定電流充電と4.1Vでの定電圧充電との両者を併せて2時間30分であった。つぎに、140mAで2.75Vまで放電し、再び上記条件での定電流充電および定電圧充電をした後、電流値のみを700mAに変えて放電し、さらに上記条件での 20
定電流充電および定電圧充電をした後、電流を140mAに変えて放電し、その後、さらに上記条件での定電流充電および定電圧充電をした後、700mAで放電することを97回繰り返した。

【0044】つぎに、最初の電流140mAに戻して同じ充放電サイクルを繰り返した。つまり、1サイクル、2サイクル、3サイクル、101サイクル、102サイ

クル、103サイクル……と電流値を変えて負荷特性の測定を100サイクルおきに行いつつ、充放電サイクルを繰り返した。そして、各サイクルの放電容量を $Q(n)$ （ここで、 n はサイクル数）で表すと、 $Q(3)/Q(1)$ を計算することにより、電流が10倍になった場合の負荷特性（容量保持率）がわかり、 $Q(1) \times Q(103)/Q(3) \times Q(101)$ を計算すると、負荷特性が100サイクルでどの程度悪くなったかがわかる。実施例1では、この値が0.99で、実施例2では、この値が0.98であり、実施例3では、この値が0.97であって、負荷特性の低下が少なかったのに対し、比較例1では、この値が0.93となり、負荷特性が低下していた。

【0045】

【発明の効果】以上説明したように、本発明では、電解液に1, 3, 5-トリフルオロベンゼンなどのフッ素含有芳香族化合物を含有させることによって、充放電サイクルに伴う負荷特性の低下が少ない有機電解液二次電池を提供することができた。

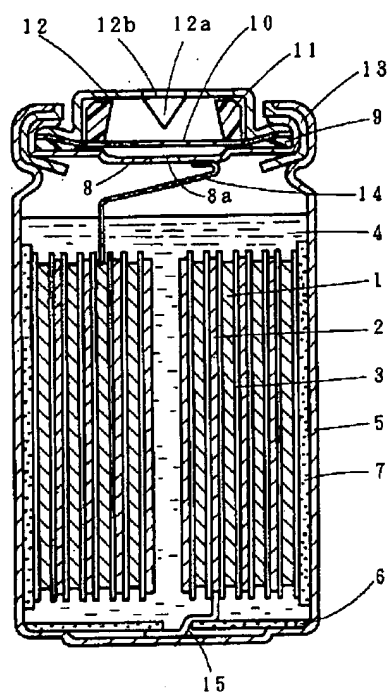
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る有機電解液二次電池の一例を模式的に示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極
- 3 セパレータ
- 4 電解液

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 松本 和伸
大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ
クセル株式会社内

CLIPPEDIMAGE= JP410112335A

PAT-NO: JP410112335A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 10112335 A

TITLE: ORGANIC ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

PUBN-DATE: April 28, 1998

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

KITA, FUSAJI

YUMIBA, HIDEAKI

AZUMAGUCHI, MASA HARU

MATSUMOTO, KAZUNOBU

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

HITACHI MAXELL LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP08283140

APPL-DATE: October 3, 1996

INT-CL (IPC): H01M010/40

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic electrolyte secondary battery with low deterioration in load characteristics attendant on increase in charge/discharge cycles.

SOLUTION: In an organic electrolyte secondary battery having a positive electrode 1; a negative electrode 2, and an organic electrolyte 4 as the main constituting element, a fluorine-containing aromatic compound is contained in the electrolyte 4. As the fluorine-containing aromatic compound, for example trifluorobenzene, monofluorobenzene, and difluorobenzene are preferable, and the content of the fluorine-containing aromatic compound is

preferable to be
0.1-10 pts.wt. based on 100 pts.wt. electrolyte solvent.

COPYRIGHT: (C) 1998, JPO